

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 b, 6

C 12 h, 1/04

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Besondereigentum

Deutsche Kl.:

12 i, 33/26

6 d, 3

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 247 530

Aktenzeichen: P 22 47 530.5

Anmeldetag: 28. September 1972

Offenlegungstag: 4. April 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Adsorptionsmittel und Verfahren zu deren Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Süd-Chemie AG, 8000 München

Vertreter gem. §16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Antrag auf Nichtnennung

DT 2 247 530

DIPL.-ING. R. SPLANEMANN DIPL.-CHEM. DR. B. REITZNER - DIPL.-ING. J. RICHTER
MÜNCHEN HAMBURG

H A M B U R G

2247530

6000 MUNCHEN 2 28. September 1972.

Tel 13

Telefon (0811) 22 62 07 / 22 62 09

Telegramme: Inventius München

Firma

Süd-Chemie AG

8 München 2,

Lenbachplatz 6

4465 - I - 7891

Patentanmeldung

Adsorptionsmittel und Verfahren zu deren Herstellung

Es ist bekannt, daß sich durch Behandlung bestimmter Tonminerale, insbesondere Dreischichtminerale, mit Säuren Adsorptionsmittel mit hoher Aktivität gewinnen lassen. Produkte dieser Art werden im großen Maßstab aus Montmorillonit, Hectorit oder anderen Dreischichtmineralien gewonnen und sind unter der Bezeichnung "Bleicherden" bekannt. Sie haben sich als wirtschaftliche Adsorptionsmittel zur Reinigung organischer Flüssigkeiten, wie Lösungsmittel, fette Öle, Mineralöle und neutrale wässrige Lösungen, durchgesetzt.

Das Gebiet der schwach sauer reagierenden, wässrigen Lösungen, zu den insbesondere Fruchtsäfte, Bier, Wein und weitere vergorene Getränke zählen, blieb den handelsüblichen Bleiherden bisher verschlossen. Die

509-14-1067

~~BAD ORIGINAL~~

Ursache hierfür liegt in der Abgabe von Eisen- und Aluminiumionen, die erfolgt, wenn Bleicherde mit sauren wässrigen Lösungen in Berührung kommt. Diese Ionenabgabe ist verstärkt, wenn die wässrige Lösung neben einem niederen pH-Wert zusätzlich einen merklichen Gehalt an komplexbildenden Ionen oder Verbindungen, z.B. mehrwertiger organischer oder anorganischer Säuren, aufweisen. In solchen Fällen werden ca. 500 bis 700 mg Fe und etwa die doppelte Menge Al jeweils aus 100 g Bleicherde herausgelöst. Bezogen auf die behandelten Flüssigkeiten sind diese Mengen zwar extrem niedrig. Sie können sich aber katalytisch auswirken und Oxidationsvorgänge beschleunigen, die insbesondere in der Brauerei-Industrie äußerst gefürchtet sind.

In Dreischichtmineralien und den daraus hergestellten Bleicherden liegen die Elemente Eisen und Aluminium in drei verschiedenen Formen gebunden vor, die sich hinsichtlich ihrer Säurelöslichkeit unterscheiden.

Der Hauptanteil, der je nach Herkunft und Herstellungsweise zwischen etwa 2 und 20 Gew.-% für jedes Element schwanken kann, liegt in den beim Säureaufschluß unzerstört gebliebenen Bereichen des Dreischichtsilikat-Kristallgitters vor. Dieser Gehalt an Eisen und Aluminium ist durch heiße, mäßig konzentrierte Mineralsäure (z.B. 10 bis 20 %-ige HCl) relativ schnell, durch verdünnte, kalte Mineralsäure (pH 1 bis 2) langsam, aber stets noch merklich, extrahierbar.

Eine zweite, geringere Menge Fe und Al entsteht erst während des konventionellen Herstellungsverfahrens, und zwar durch Abscheidung der jeweiligen Hydroxide aus den

409816/1057

Prozeßflüssigkeiten. Diese Hydroxidfällung tritt ein, sobald der mit Säure behandelte Ton, dessen Poren von der Reaktion her noch mit relativ konzentrierter Metallsalzlösung gefüllt sind, mit Wasser ausgewaschen wird. Wenn die leichter beweglichen H^+ -Ionen bereits soweit ausgewaschen sind, daß ein pH-Wert von 3 bis 4 vorliegt, hydrolisieren die hauptsächlich in der Porenflüssigkeit noch nicht ausgewaschenen Fe- und Al-Ionen zu den entsprechenden Hydroxiden und bilden einen meist unsichtbaren Niederschlag auf der inneren Oberfläche des Adsorptionsmittels.

Diese Hydroxide sind aber sehr leicht löslich, auch in kalten, schwachen, organischen Säuren. Sie stellen mit 400 bis 600 mg Fe- und entsprechend hohen Al-Gehalten den Hauptanteil der oben genannten, in der Getränkeindustrie gefürchteten Metall-Ionen.

Ein letzter Anteil von löslichem Eisen und Aluminium tritt beim herkömmlichen Verfahren ebenfalls beim Waschprozeß im Bleicherde-Filtergut als Hydroxidniederschlag auf. Er bildet sich nur auf der Filterkuchenoberfläche und zwar an der Seite des Waschwasserzulaufs, in Form einer mit bloßem Auge erkennbaren, gelben bis braungelben weichen Schicht. Ursache ist die Fähigkeit von Bleicherden, bei geeignetem pH-Wert kolloidal gelöste Eisen- und Aluminiumhydroxide adsorptiv zu binden. Auch dieser Eisen- bzw. Al-Gehalt ist sehr leicht löslich. Er beträgt bei Bleicherden etwa 100 bis 200 mg Fe bzw. Al/100 g.

Es sind Verfahren bekannt, Bleicherden mit angesäuertem Wasser (pH-Wert etwa 3) vollständig auszuwaschen. Damit

409814/1067

vermeidet man die Entstehung der Hydroxidniederschläge während der Herstellung. Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß das Adsorptionsmittel nach der Fertigstellung stark sauer reagiert. Zudem greifen die H^+ -Ionen des angesäuerten Waschwassers das Ton-Kristallgitter weiter an und lösen langsam, aber stetig, neue Fe- und Al-Ionen von ihm ab, so daß wieder wasserlösliche Salze entstehen.

Nach der deutschen Offenlegungsschrift 1 642 767 wird die Abscheidung von Hydroxiden während des Waschprozesses verhindert, indem komplexbildende Zusätze ins Waschwasser gegeben werden. Damit wird ermöglicht, daß das ursprünglich saure Fe- und Al-haltige Porenwasser ausgetauscht wird. Der Gehalt an Komplexbildner, z.B. Polyphosphat, zwingt jedoch, nunmehr sogar noch länger und mit mehr Waschwasser nachzuspülen, um diese Zusätze wiederum zu entfernen. Damit tritt die Bildung der oberflächlichen Hydroxidhaut verstärkt auf. Immerhin gelingt es, Eisen- und Aluminiumwerte unter etwa 140 mg/100g zu erreichen. Dieser Teilerfolg wird durch hohe Kosten für Chemikalien erkauft und verlangt für die Beseitigung der chemikalienhaltigen Abwässer aufwendige Maßnahmen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Adsorptionsmittel auf der Grundlage von säurebehandelten Dreischichtmineralien, insbesondere von Montmorillonit und montmorillonithaltigen Tonen sowie ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung dieser Adsorptionsmittel zu schaffen, die sich für saure, wässrige Lösungen - insbesondere Getränke - eignen und keine unzulässigen Mengen von Fe- und Al-Ionen abgeben.

409814/1067

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß saure behandelte Dreischichtminerale in wässriger Lösung selbst dann noch hervorragende Adsorptionseigenschaften aufweisen, wenn die vorwiegend aus Aluminium- und Eisen-Ionen aufgebaute Oktäderschicht des Kristallgitters weitgehend herausgelöst ist. Durch die dadurch erzielte starke Fehlordnung wird das ursprüngliche Kristallgitter röntgenamorph.

Gegenstand der Erfindung sind somit Adsorptionsmittel auf der Grundlage von säurebehandelten Dreischichtmineralien, die durch einen SiO_2 -Gehalt von mindestens etwa 80% und durch ein durch Entfernung der vorwiegend aus Eisen- und Aluminiumionen aufgebauten Oktäderschicht röntgenamorph gewordenen Kristallgitter gekennzeichnet sind.

Unter Dreischichtmineralien im Sinne der Erfindung sind insbesondere Mineralien der Montmorillon-Gruppe, vor allem Montmorillonit-, Bleidellit- und Nontronit-Tone (bekannt als Bentonite), sowie Hectorit-Tone zu verstehen. Bei den natürlich vorkommenden Bentoniten unterscheidet man zwischen Natrium- und Calciumbentoniten.

Die der Erfindung zugrundeliegende Erkenntnis ist insofern sehr überraschend, als bei organischen Flüssigkeiten nur dann selektive Adsorptionseigenschaft gefunden wird, wenn eine große innere Oberfläche und röntgenanalytisch nachweisbare, kristalline Schichtgitterbereiche gleichermaßen vorliegen.

Die röntgenamorphe Phase der Adsorptionsmittel gemäß der Erfindung hat die unerwartete Eigenschaft, keine

409814/1067

Ablagerungen von Aluminium- und Eisenhydroxid durch Adsorption aus dem Waschwasser zu verursachen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der vorstehend genannten Adsorptionsmittel (bezogen auf das trockene Endprodukt). Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Dreischichtmineralien (z.B. Bentonit) einer Behandlung mit Mineralsäure (z.B. Salzsäure oder Schwefelsäure) unterwirft, bis ein SiO_2 -Gehalt von mindestens etwa 80 % erreicht und das ursprüngliche Kristallgitter durch Entfernung der vorwiegend aus Eisen- und Aluminiumionen aufgebauten Oktaederschicht weitgehend röntgenamorph geworden ist, worauf man die saure Behandlungslösung in an sich bekannter Weise von dem erhaltenen festen Produkt abtrennt.

Die Säurebehandlung wird vorzugsweise unter Verwendung einer etwa 5 - 20 %igen Salzsäure bzw. einer 10 - 40 %igen Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 90 bis 150°C unter einem Druck von 0 bis 5 atü und über einen Zeitraum von 1 bis 24 Stunden durchgeführt. Nach der Säurebehandlung wird die saure Behandlungslösung, z.B. durch Abdekantieren, Abfiltrieren oder Abzentrifugieren von dem festen Produkt abgetrennt und das feste Produkt wird mit gegebenenfalls angesäuertem Wasser (z.B. mit einem pH-Wert von 2) solange ausgewaschen, bis das Waschwasser praktisch eisenfrei ist. Der gut wasserdurchlässige Filterkuchen kann dann gegebenenfalls nochmals mit Leitungswasser nachgewaschen werden, bis das Abwasser den gewünschten pH-Wert, meist zwischen 4 und 6, erreicht hat.

409814/1067

BAD ORIGINAL

Die Erfindung ist durch das nachstehende Beispiel erläutert.

Beispiel

5000 kg grubenfeuchter Rohbentonit mit etwa 40 % Wasser wurden mit 7000 Liter Wasser aufgeschlämmt und mit 5000 Liter 31 %iger Salzsäure versetzt. Das Gemisch wurde bei etwa 98°C und bei Normaldruck über einen Zeitraum von etwa 12 Stunden erhitzt. Danach betrug der SiO₂-Gehalt des erhaltenen Produktes (bezogen auf die Trockensubstanz) etwa 81 %. Der suspendierte Feststoff wurde durch Filtration von der sauren Behandlungslösung getrennt und der Filterkuchen mit etwa 10 000 Liter Wasser, das mit Salzsäure bis auf einen pH-Wert von 2 angesäuert war, gewaschen, bis kein Eisen mehr nachweisbar war. Die restliche Säure wurde dann durch Nachwaschen mit Leitungswasser entfernt, bis ein pH-Wert von etwa 4 erreicht war. Das Produkt wurde anschließend getrocknet; es kann aber auch in feuchtem Zustand als Adsorptionsmittel verwendet werden.

Im Vergleich zu normal mit Säure behandeltem Produkt (SiO₂-Gehalt 72 %) bzw. mit Phosphat gewaschenem Produkt enthält das nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Produkt folgende Mengen an löslichem ¹⁾ Eisen und Aluminium.

	normal beh. Produkt mg/100 g	mit Phosphat gew. Produkt mg/100 g	nach dem beschr. Verf. hergest. Produkt mg/100 g
Fe	340	161	26
Al	140	37	21

409814/1067

1) Zur Bestimmung des Gehalts an löslichem Eisen und Aluminium werden 5 g des trockenen Materials in einem Schüttelkolben mit 50 ml Zitronensäure-Zitrat-Pufferlösung nach SÖRENSEN von pH 4 12 Stunden geschüttelt. Nach Filtration werden die in Lösung gegangenen Eisen- und Aluminium-Ionen kolorimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

Das beschriebene Verfahren gestattet die Herstellung eines Adsorptionsmittels für wäßrige, saure Medien, das keine bedenklichen Mengen von Eisen- und Aluminium-Ionen abgibt und besonders wirtschaftlich ist, da neben Salzsäure keine zusätzlichen Chemikalien verwendet zu werden brauchen. Die Art der entstehenden Abwässer, die bei Anwendung von Salzsäure nur HCl sowie wasserlösliche Chloride enthalten, erlaubt ihre schadlose Beseitigung durch Versenkung in kalkhaltige Tiefengesteine in bekannter Art und ist somit besonders umweltfreundlich.

Das Produkt gemäß der Erfindung ist in seiner stabilisierenden Wirkung gegenüber Eiweiß dem mit Phosphat gewaschenen Produkt vergleichbar.

- Ansprüche -

409814/1067

BAD ORIGINAL

A n s p r ü c h e

- ①. Adsorptionsmittel auf der Grundlage von säurebehandelten Dreischichtmineralien, gekennzeichnet durch einen SiO_2 -Gehalt von mindestens etwa 80 % und durch ein durch Entfernung der vorwiegend aus Eisen- und Aluminiumionen aufgebauten Oktaederschicht weitgehend röntgenamorph gewordenes Kristallgitter.
2. Verfahren zur Herstellung der Adsorptionsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Dreischichtmineralien einer Behandlung mit Mineralsäure unterwirft, bis ein SiO_2 -Gehalt von mindestens 80 % (bezogen auf das trockene Endprodukt) erreicht und das ursprüngliche Kristallgitter durch Entfernung der vorwiegend aus Eisen- und Aluminiumionen aufgebauten Oktaederschicht weitgehend röntgenamorph geworden ist, worauf man die saure Behandlungslösung in an sich bekannter Weise von dem erhaltenen Produkt abtrennt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säurebehandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Säurebehandlung unter Verwendung einer etwa 5 bis 20 %igen Salzsäure bzw. einer 10 bis 40 %igen Schwefelsäure bei Temperaturen von etwa 90 bis 150°C unter einem Druck von etwa 0 bis 5 atü über einen Zeitraum von etwa 1 bis 24 Stunden durchführt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die saure Behandlungslösung

2247530

- 10 -

durch Abdekantieren, Abfiltrieren oder Abzentrifugieren von dem festen Produkt abtrennt und das feste Produkt mit gegebenenfalls angesäuertem Wasser solange auswäscht, bis das Waschwasser praktisch eisenfrei ist.

409814/1067

BAD ORIGINAL

THIS PAGE BLANK (USPTO)